Hit List

First HitClear Generate Collection Print Fwd Refs Bkwd Refs Generate OACS

Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.

☐ 1. Document ID: JP 61093603 A

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

COUNTRY

COUNTRY

May 12, 1986

PUB-NO: JP361093603A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61093603 A

TITLE: MANUFACTURE OF MAGNETIC PARTICLE

PUBN-DATE: May 12, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME.

TAKEUCHI, HIROMI

HATTORI, MASAYUKI

KASAI, KIYOSHI

SAKURAI, NOBUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

APPL-NO: JP59214241

APPL-DATE: October 15, 1984

INT-CL (IPC): H01F 1/11; G03G 9/08; C09D 5/23; C09D 11/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To facilitate the control of the amount of inclusion of magnetic powder, by mechanically mixing vinyl polymer particles, whose diameter range is $0.5 \sim 300 \mu m$, and the magnetic powder, whose average diameter is less than 1/5 the average diameter of said polymer particles under the temperature condition of the glass transition point of the polymer particles, and attaching the magnetic powder on the surface of the vinyl polymer particles.

CONSTITUTION: Vinyl polymer particles has a glass transition point of 40°C or more and a diameter range of $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$. The particles are mixed with magnetic powder, whose average diameter is less than 1/5 the average diameter of said polymer particles, mechanically under the temperature conditions less than the glass transition point of said vinyl polymer particles. The magnetic powder is attached to the surface of the vinyl polymer particles. For example, the polymer particles comprises the copolymer of stylene/butylacrylate, whose diameters are approximately uniform, and in which about 84% of particles have the average diameter of $10 \mu\text{m}$ and the diameter range of $8 \sim 12 \mu\text{m}$. Said particles are mixed with magnetite, which corresponds to 40% of said polymer particles and has the average diameter of $0.5 \mu\text{m}$, by using an automatic mortar. The mixing is carried out for $60 \mu\text{m}$ at a temperature of 25°C , and the magnetic particles are obtained.

COPYRIGHT: (C) 1986, JPO&Japio

⑩日本国特許庁(JP)

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭61-93603

<pre>⑤Int Cl.⁴</pre>	識別記号	庁内整理番号		❸公開	昭和61年(198	86)5月12日
H 01 F 1/11 G 03 G 9/08 // C 09 D 5/23 11/00	101	7354-5E 7381-2H 6516-4J 6770-4J	審査請求	未請求	発明の数 1	(全7頁)

図発明の名称 磁性粒子の製造方法

②特 願 昭59-214241

20出 願 昭59(1984)10月15日

博 美 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 ⑫発 明 者 竹 内 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 79発 明 部 奉 者 服 内 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 井 澄 ⑫発 明 笠 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 72条 明 夫 者 信 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号 の出願人

明 細 書

弁理士 大井 正彦

発明の名称 磁性粒子の製造方法
特許請求の範囲

20代 理 人

1)ガラス転移点が40℃ 以上でありかつ粒径範囲が0.5~300 µm であるヒニル系ポリマー粒子と、このポリマー粒子の平均粒径の1/5 以下の平均粒径を有する磁性粉とを、前配ヒニル系ポリマー粒子のガラス転移点以下の温度条件下にかいて機械的に混合し、ヒニル系ポリマー粒子の設面に磁性粉を付着せしめることを特徴とする磁性粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子写真等における静電荷像現像用の磁性トナーをはじめとする多く分野において利用することのできる磁性粒子の製造方法に関するものである。

[従来の技術]

磁性粒子は電子写真、静電印刷等において用い られる静電荷像現像用の磁性トナー、塗料、イン 中、イオン交換樹脂、樹脂成型品、生物学的担体、 固定化酵素担体、免疫血清学的診断薬担体、 医薬 投与担体などの多くの分野において用いられてい る。

従来、磁性粒子の製造方法として提唱された、あるいは行なわれてきた代表的な方法としては、磁性粉を粘着性樹脂かよび用途に応じて必要とされる程々の添加剤と共にニーダー等で溶融温練し、冷却後ジョー クランシャー等で粗粉砕し、さらにジェットミル等で数粉砕し、分級後に必要に応じて球状化処理を行なつて磁性粒子を得る方法がある。

しかし、この方法では、磁性粉および添加剤を 粘着性樹脂中に均一に分散させることは極めて困 難であり、このような磁性粉等の分散状態の不均 一から生ずる問題点として、磁気特性のむらおよ び電気的特性のむらが挙げられる。また、この粉 砕法においては、多数の工程を必要とすることか ら製造が容易でなく、しかも多大の労力ならびに エネルギーを要する。

また、粒子が球状であり、粒径の揃つた磁性粒子を得る方法としては、PCT公開特許WO83/03920号公報に開示されているものがある。

この方法においては、まずはじめに単分散なシード粒子中に油溶性開始剤を吸収させた後、シクロヘキサノール、トルエンなど不活性溶剤と架橋性モノマーを吸収させて重合し、多孔質な単分散

圧力定着性などの特性を満足することができない という問題を生ずる。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は新規な磁性粒子の製造方法であり、その目的は、従来の粉砕法、懸濁重合法などの有する、製造工程数が多いこと、磁性粉の欠点を有量のコントロールが困難であること、等の欠によつて得るな性粒子をきわめて簡易なプロセスによつて得るさとができ、しかも磁性粒子におけることにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明の特徴とするところは、ガラス転移点が40℃以上でありかつ粒径範囲が0.5~300μmであるビニル系ポリマー粒子と、このポリマー粒子の平均粒径の1/5以下の平均粒径を有する磁性粉とを、前記ビニル系ポリマー粒子のガラス転移点以下の温度条件下において機械的に混合し、ピニル系ポリマー粒子の表面に磁性粉を付着せしめる点にある。

この方法により、1~20 mmの範囲の大きさで 極めて粒径の揃つた、しかも細かい磁性体がポリマー粒子中に均一に分散している磁性ポリマー粒子が得られる。

この方法ではポリマー粒子中の磁性体の含有量を増すために設ポリマー粒子を多孔質にしるをが、多孔質にするためには極めて多量の架橋 方を用いることが必要である。そのために、この高性ポリマー粒子は就に子ではなり、この磁性ポリマー粒子はは電子にはなり、この磁性ポリマー粒子を倒えば電子によりである。 こと、トナーとして要求される熱定着性ある

以下、本発明を詳細に説明する。

前記ビニル系ポリマー粒子の製造に用いるととのできるビニル単量体としては、スチレン、αーメチルスチレン、Pーメチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルペンゼン等の芳香族ビニル単盤体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビ

CONSTRUCTION OF A THE CONTRACT OF A SECURITION OF A SECURITION.

Constitution of the facilities of the section of th

ニルエステル類、アクリロニトリルなどの不飽和 ニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリ レート、エチルアクリレート、エチルメタクリレ - ト、ブチルアクリレート、プチルメタクリレー ト、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチ ルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレー ト、ラウリルメタクリレート、エチレングリコー ルジアクリレート、エチレングリコールジメタク リレートなどのエチレン性不飽和カルポン酸アル キルエステルなどを例示することができる。また、 プタジエン、イソブレンなどの共役ジオレフイン なども使用することができる。そのほかにもアク リルアミド、メタクリルアミド、グリシジルアク リレート、グリシジルメタクリレート、 N - メチ ロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリ ルアミド、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートなど、ジア リルフタジート、アリルアクリレート、アリルメ タクリレートなどを目的に応じて使用することも できる。

本発明においては、既述のビニル系ポリマー粒子と磁性粉とを、単に機械的に混合することによ

前記ビニル系ポリマー粒子は、上述のようなビニル単位体を、通常用いられる懸濁重合あるいは乳化重合によつて重合することにより容易に製造することができる。また、特公昭 5 7-2 4 3 6 9 号公報に開示されている彫濁重合法を採用することもでき、この方法によれば粒径の均一な磁性粒子を得ることが可能となり、その点で有利である。

このようにして得られるビニル系ポリマー粒子は、ポリマーのガラス転移点が40℃ 以上であることを要する。ポリマーのガラス転移点が40℃に満ない場合は、ポリマー粒子と磁性粉との機械的な摩擦混合が円滑に行なわれにくく、またかりに混合を行なつたとしても、ポリマー粒子が費れて相互に融着し、いわゆるプロツキキングを生ずることとなり、好ましくない。

また、このビニル系ポリマー粒子は、その粒径が 0.5~300μm、好ましくは 1~70μm の範囲内にあることを要する。ポリマー粒子の粒径が 0.5μmに満ない場合には、摩擦混合時におけるポリマー粒子粉の流動性が低下して作業性が悪化し、

り、ビニル系ポリマー粒子の表面に磁性粉が付着 してなる磁性粒子を得ることができ、そして、磁 性粒子を確実に良好な状態で得るためには、混合 温度、混合時間等を適宜設定する必要がある。

混合操作は、空気あるいは窒素などの気体中で行う乾式混合、もしくは水などの液体の存在下において行う湿式混合のいずれであつてもよいが、水を用いた湿式混合においては、ビニル系ポリマー粒子として、その表面が疎水性を有するものを用いることが好ましい。

混合は、系全体の巨視的温度が、ビニル系ポリマー粒子を構成するポリマーのガラス転移点を超 えない範囲で行なわれることを要し、通常、 室温 下において行なわれる。混合系の温度がビニル系 ポリマー粒子におけるポリマーのガラス転移点を 越えるような場合には、系を冷却する必要がある。

乾式混合においては、乳鉢、自動乳鉢、V型タンプラー、ヘンシエルミキサーなどを用いることができ、湿式混合においては、湿式ミル、湿式サンドミル、湿式コーレスミキサーなどを用いるこ

とができる。これらの混合装置の材質としては、 陶磁器、ステンレス、大理石等を使用できるが、 混合時に受ける衝撃により傷つくようなものであ つてはならない。

混合時間は、用いる混合装置、被混合体であるとこれ系ポリマー粒子かよび磁性粉の粒等にないて異なる。例えば、混合時間として乳針を用いる場合には、混合時間は通合時間が短かすぎると、ビニル系ポリマー粒子に変形が生ずるととはいいでである。現合時間としてボールミルを用いる場合には、混合時間程度とするのが好きしい。

混合操作が終了した段階において、ビニル系ポリマー粒子に付着しない磁性粉がある場合には、磁性粒子と磁性粉とをたとえば水平流形重力分級装置で分別して磁性粒子のみをとり出し、残つた磁性粉は再度利用するようにしてもよい。

るためには乾式混合が好ましい。 乾式混合によつてビニル系ポリマー粒子の袋面に磁性粉を付着させた後さらに混合を続けると、ビニル系ポリマー粒子と磁性粉とは強固に結合し、これをたとえば水中に分散しても磁性粉がビニル系ポリマー粒子より難脱することがない。

本発明においては、磁性粒子の改質のため、例 えば既述のビニル系ポリマー粒子あるいは磁性粉 を種々の薬剤によつて表面処理することができ、 また磁性粒子の用途などに応じて種々の添加剤を 加えて混合操作を行なりことができる。

例えば、ヒニル系ポリマー粒子と磁性粉との化学的結合をより確実にするために、ヒニル系ポリマー粒子の表面をあらかじめシランカップリング 別などによつて被覆処理することが好ましい。

また、本発明によつて得られる磁性粒子を電子写真等における静電荷像現像用の磁性トナーとして用いる場合には、ビニル系ポリマー粒子と磁性粉との混合時にカーボンブラックあるいは育、赤、鉄、緑等の有彩色類料などを加えることもできる。

本発明において、混合によつてビニル系ポリマ - 粒子の表面に磁性粉が付着して脱離しなくなる ことのメカニズムは必ずしも明らかではないが、 本発明は、一般に固体や粉体に機械的エネルギー を加え、いわゆるメカノケミカル現象を誘起させ ると、固体に付着した粉体は脱離されにくくなる という現象を利用したものである。このメカニズ ムは、まず固体(ヒニル系ポリマー粒子)と粉末 (磁性粉)とが摩擦により生する静電気によつて 密脅し、その後局所的に生ずる彫擬熱によつてポ リマー粒子の表面の一部が瞬間的に軟化ないしは 溶融した状態となる結果、両者が強固に接着する ものと考えられる。そのために、用いるポリマー 粒子は熱可塑性のものであることが好ましいが、 磁性粉がポリマー粒子装面の凹凸にはめこまれる 状態で付着する場合には、該ポリマー粒子が熱可 塑性のものである必要はない。ヒニル系ポリマー 粒子と磁性粉とを湿式混合あるいは乾式混合する ことにより、該ポリマー粒子の表面に磁性粉が付 着することとなるが、静電気による付着を利用す

ただし、有彩色類料を加えてカラートナーとする場合には、これら顔料の呈色性を阻害しないように、磁性粉としてr-酸化鉄のような淡色のものを用いることが必要である。

[寒施例]

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。なか、「多」 は重量を表わす。

実施例 1

平均粒径が10μmで、8μm~12μmの範囲の粒色を有する粒子が約84% 存在する粒径がほぼは一な、スチレン/ブチルアクリレート共重合体(重合比83/17)よりなるポリマー粒子の40%に相当する平均粒径が0.5μmのマグネタイト(日本工業㈱製)とを自動乳鉢(トローン・1000)を用い、温度25℃で60分間混合で、ポリマー粒子に表別のマグネタイトを分取したところ、このサインの量は用いたマグネタイト全量の3%以下で

MARKET CONTROL OF THE PROPERTY SERVICES OF THE STATE OF

あつた。

とのようにして得られた磁性粒子について、その状態ならびにポリマー粒子に対する磁性粉の結 合強度などを知るために、以下の実験を行なつた。

(a) 磁性粒子を走査型電子顕微鏡によつて観察したところ、この磁性粒子は、ボリマー粒子の表面のほぼ全体が磁性粉によつて疑われた状態であることが確認された。この顕微鏡写真(倍率2000倍)を第1図に示す。

b) 磁性粒子の粒径分布を粒度分布測定器「コールターカウンタータイプ I 型」(コールター社製)を用いて、0.2~8 0 μm の範囲について測定をしたところ、10~1 2 μm の範囲に単一のピークが得られた。これより未吸着のマグネタイトはほとんど存在しないことがわかつた。

(c) 磁性粒子 108 を水 2008 に入れ、ホモミキサーを用いて回転数 5000 r.p.m で 5 分間にわたつて攪拌を行なつた。この後、水を分離し上配(b) と同様にして粒径分布を測定したところ、10~124m の範囲に単一のピークが得られた。この

奥施例 2

平均粒径が 4 μm で、粒径がほぼ均一な、スチレンよりなるポリマー粒子(ガラス転移点: 100 で)と、このポリマー粒子の 70 % に相当する平均粒径が 0.3 μm のマグネタイト「EPT 5 0 0 」(戸田工菜餅製)とを選式のボールミルによつて 1 7時間混合した。このときの混合温度は 29℃ であつた。

この結果、マグネタイトがポリマー粒子の表面を完全に覆つた状態の磁性粒子が得られた。 実施例 3

平均粒径が16μmで、15~17μmの範囲の粒径を有する粒子が90%以上存在する粒径の均一な、スチレン/メチルメタクリレート/4ーピールピリジン共重合体(重量比40/40/20)とのポリマー粒子の30%に相当する平均粒径ののポリマー粒子の30%に相当する平均粒径ののパリマー粒子の表面を自動乳鉢を用い、速度34℃で40分間温合した。その結果、マグヘイトがポリマー粒子の表面を完全に複つた状態の

ことから、攪拌によるマグネタイトのポリマー粒子からの分離は、ほとんど生じなかつたことがわかつた。

(d)上記(c)において、水200gの代りにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを5 を含む水200gを用いて、同様に実験を行なつた。結果は上記(c)の場合と同じであり、マグネタイトのポリマー粒子からの分離は認められなかつた。

(e) 磁性粒子 1.0 8 をトルエン 1 0 0 ml 中に入れ、 室温で 2 4 時間放置後、回転数 4 0 0 0 r.p.mで 1 0 分間にわたつて遠心分離し、その結果沈降した成分を採取して乾燥させ、0.3 4 0 8 の固形成分を そ得た。(なか、磁性粒子中にかけるマグネタイトの理論量は 2 8.6 % である。)との固形成分を マツフル炉中で、温度 7 0 0 ℃で 8 時間にわたかて かれ、これではないるの重量減に相当する成分はポリマーの つた。との重量減に相当する成分はポリマーの であり、このととからポリマーの一部はマグネタイトと強固に結合していることが判明した。

磁性粒子が得られた。

奥施例 4

実施例 1 で用いたポリマー粒子と、このポリマー粒子の 3 0 多 に相当するフェライトと、ポリマー粒子の 1 0 多 に相当するカーボンブラックとをヘンシェルミキサーを用い、温度 2 5 ℃ で 3 0 分間混合した。その結果、黒色度の高い、色相の優れた磁性粒子が得られた。

奥施例 5

平均粒径が 5 μm で、1~12μm の範囲の粒径を有する粒子が約90 % 存在する粒径分布の比較的広い、親水性ポリマーを含有するポリマー粒子(組成:2 ーエチルヘキシルアクリレート 2 %、ドエチレングリコールジメタクリレート 2 %、スチレンチルメタクリレート 5 %、スチレン 8 3 % ガラス 転移点:65℃)と、ポリマー粒子を引があるマグネタイトとを自動乳鉢を用い、温度32℃で60分間混合した。その結果、使れた特性の磁性粒子が得られた。

比較例1

実施例2におけるポリマー粒子のかわりに、これと同じ材質で平均粒径が400μmのポリマー粒子を調製して用いたほかは、実施例2と同様の操作を行なつて磁性粒子を得た。この磁性粒子は、ポリマー粒子が混合中に破砕されて生じた敬細な磁性粒子片を多量に含有するものであつた。

このことから、ポリマー粒子の粒径が過大であると、ポリマー粒子と磁性粉との混合中に該ポリマー粒子が機械的衝撃によつて割れやすく、所期の粒径分布を有する球形の磁性粒子を形成することが困難であることが確認された。

比較例 2

実施例1におけるボリマー粒子のかわりに、ガラス転移点が38℃のスチレン/ブチルアクリレート共重合体(重合比72/28)よりなるボリマー粒子を用いたほかは、実施例1と同様の操作を行なつて磁性粒子を得た。この磁性粒子は、ブロッキングがはなはだしく、実用に供し得ないものであつた。

量の磁性粉がポリマー粒子の袋面に付着するとと、 なく残存した。

このことから、磁性粉の粒径がポリマー粒子の 粒径に比して過大であると、両者の混合による結 着が不十分となり、磁性粉が所期の分布状態でポ リマー粒子表面に付着してなる磁性粒子を形成す ることが困難であることが確認された。

[発明の効果]

本発明は、実施例の説明からも明らかなように、 特定のビニル系ポリマー粒子と磁性粉とを混合す る簡易なプロセスにより、ビニル系ポリマー粒子 の表面に磁性粉が強固に付着してなる磁性粒子を 容易に製造することができ、きわめて実用性が高

さらに、本発明は、ビニル系ポリマー粒子と磁性粉との混合比を調整することにより、ビニル系ポリマー粒子の袋面に付滑する磁性粉の量をコントロールすることが可能となり、したがつて所期の磁気特性を有する磁性粒子を容易に製造することができる利点を有する。

とのことから、ポリマー粒子におけるポリマー のガラス転移点が過小であると、このガラス転移 点より低い温度条件下において混合操作を行なつ たとしても、ポリマー粒子同志の融着を防止する ことが困難であることが確認された。

比較例3

実施例1における混合温度を 8 0 ℃ としたほか は、実施例1と同様にして磁性粒子を得た。 この 磁性粒子は変形ならびにプロッキングの発生が著 しく、実用に供し得ないものであつた。

とのととから、混合温度がポリマー粒子におけるポリマーのガラス転移点より高いと、混合操作中におけるポリマー粒子の変形あるいはポリマー粒子同志の融資を防止することが困難であることが確認された。

比較例 4

実施例1における磁性粉のかわりに、これと同様の材質で平均粒径が22μmのものを用いたほかは、実施例1と同様にして磁性粒子を得た。この磁性粒子はその表面が粗い状態にあり、しかも多

本発明の製造方法によつて得られた磁性粒子は、多く分野において利用することができ、例えば、電子写真、静電印刷等における静電荷像現像用の磁性トナー、強料、インキ、イオン交換樹脂、樹脂成形品、液晶スペーサ、バイオ粒子、磁性ゲル化剤、触媒の担持体、吸着剤、クロマト充填剤等に用いることができる。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法によつて得られた磁性粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

代理人 弁理士 大 井 正 彦



持開昭61-93603(7)

手 統 捕 正 書(自発)

昭和60年10月9日

特件庁長官 字 贺 道 郎 殿

1. 事件の表示

特別昭59-214241号

2. 発明の名称

磁性粒子の製造方法

3. 権正をする者

耶件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区築地二丁目11番24号

名 称 (417) 日本合成ゴム株式会社

4.代 理 人

使 所 東京都台東区谷中3丁目23番3号

F 名 (7875) 4型十 大 井 正 済

がかった。

5.補正の対象

(1)明細書の発明の詳細な説明の間

(2)明知春の図面の簡単な説明の間

(3) 図面の第2図

特許庁 60.10.9

方式

6. 楯正の内容

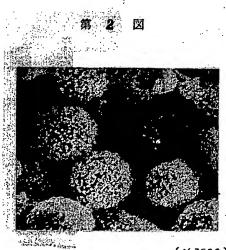
(i)明細書第17頁第10行と第11行の間に以下の文章を加入する。

(x2000)

「この磁性粒子の走査型電子級微鏡写真(倍率 7500倍)を第2図に示す。」

(2) 明細書第22頁第9行の「第1図」を「第1図 および第2図」に訂正する。

③別抵第2図を補充する。



(×7500)